

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



551 526

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087779 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**, 18/28, 18/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003480
- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 2004 (01.04.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 15 175.3 3. April 2003 (03.04.2003) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH [DE/DE]**; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **STEIDL, Norbert [DE/DE]**; Am Laberinger Feld, 83361 Kienberg (DE). **MAIER, Alois [DE/DE]**; Maderlechner Strasse 7, 84549 Engelsberg (DE). **WOLFERTSTETTER, Franz [DE/DE]**; Polsing 2, 83349 Palling (DE). **HUBER, Christian [DE/DE]**; Söldenhofstrasse 16, 83308 Trostberg (DE). **RASPL, Sascha [DE/DE]**; Hangstrasse 13, 84518 Garching (DE).
- (74) Anwälte: **WEICKMANN, Franz, Albert usw.; Weickmann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München (DE)**.
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROSTERICALLY STABILIZED AQUEOUS POLYURETHANE RESINS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTROSTERISCH STABILISIERTE WÄSSRIGE POLYURETHAN-HARZE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: Disclosed are electrosterically stabilized polyurethane resins which have an improved characteristics profile and are obtained by producing a hydrophilic and solvent-free macromonomer (A) (ii) having a monomodal molecular mass distribution from an alkylpolyalkylene glycol or arylpolyalkylene glycol (A) (i) and a polyisocyanate component (B) (i) and then reacting said preliminary additive compound with an isocyanate-reactive compound (C). The macromonomer (A) (ii) is used in a multi-step succession of reactions for producing the dispersed polyurethane. The inventive dispersed polyurethanes are used as binding agents, preferably in mineral binding agents.

(57) Zusammenfassung: Es werden elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Harze mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil beschrieben, erhältlich durch Herstellung eines hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers (A) (ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung aus einem Alkyl- oder Arylpolyalkylenglykol (A) (i), einer Polyisocyanat-Komponente (B) (i) und anschließende Umsetzung dieses Preadduktes mit einer isocyanatreaktiven Verbindung (C). Das Makromonomer (A) (ii) wird in einer mehrstufigen Reaktionsfolge für die Herstellung der Polyurethan-Dispersion eingesetzt. Diese Polyurethan-Dispersionen finden Verwendung als Bindemittel, vorzugsweise in mineralischen Bindemitteln.

WO 2004/087779 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- 1 -

Elektrosterisch stabilisierte wässrige Polyurethan-Harze, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrosterisch stabilisierte wässrige Polyurethan-Dispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren

- 5 Verwendung zur Modifizierung und Vergütung von u.a. mineralischen Bindemitteln.

Die Bindemittel-Klasse der wässrigen bzw. wasserbasierenden Polyurethane ist seit über 40 Jahren bekannt. Das Eigenschaftsprofil der wasser-

- 10 basierenden Polyurethane wurde in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich verbessert, was durch eine Vielzahl von Patentschriften und Veröffentlichungen zu diesem Themenkreis eindrucksvoll belegt wird. Zur Chemie und Technologie der wasserbasierenden Polyurethane sei auf D. Dieterich, K. Uhlig in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 1999 Electronic Release*. Wiley-VCH; D. Dieterich in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*. Bd. E20, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, S. 1641ff.; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281-330; J. W. Rostauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) 15 (1990), 179-98 verwiesen.

Emulgatorfreie selbstemulgierende Polyurethane sind seit geraumer Zeit bekannt. Sie enthalten chemisch eingebaute hydrophile Zentren, die eine Selbstemulgierbarkeit des ansonsten hydrophoben Polyurethan-Backbones gewährleistet. Prinzipiell unterscheidet man zwei verschiedene Arten kovalent gebundener hydrophiler Zentren. Dies können einerseits ionische Gruppen sein, wie z.B. Carboxylat- oder Sulfonat-Gruppen (elektrostatische Stabilisierung), andererseits aber auch hydrophile nichtionische Gruppen wie Polyethylenoxide (sterische Stabilisierung).

- 2 -

Die Polyurethan-Dispersionen besitzen je nach Art des hydrophilen Zentrums verschiedene charakteristische Eigenschaften. Ionisch stabilisierte Polyurethan-Dispersionen sind gegen Temperaturerhöhung weitestgehend beständig, da die Löslichkeit der enthaltenen Salz-Gruppen praktisch temperaturunabhängig ist. Nichtionisch stabilisierte Polyurethan-Dispersionen dagegen koagulieren aufgrund der geringer werdenden Wasserlöslichkeit der Polyethylenoxid-Seitenketten beim Erhitzen bereits bei Temperaturen von ca. 60 °C.

Im Gegensatz zu ionisch stabilisierten Polyurethan-Dispersionen besitzen diese eine außerordentliche Elektrolytbeständigkeit und sind auch nach dem Gefrieren und Auftauen noch stabil.

Die eingebauten hydrophilen Zentren setzen allerdings die Wasserbeständigkeit getrockneter Filme von Polyurethan-Dispersionen naturgemäß erheblich herab.

Es ist jedoch bekannt, dass durch einen kombinierten Einbau von ionischen und seitenständigen nichtionischen hydrophilen Gruppen die Gesamtzahl der hydrophilen Zentren wesentlich geringer gehalten werden kann, als dies bei ausschließlicher Verwendung einer der beiden möglich wäre ohne eine gute Dispergierbarkeit zu beeinträchtigen.

Ionische und nichtionische hydrophile Gruppen wirken hier außerdem synergistisch, d.h. die auf diese Weise stabilisierte Polyurethan-Dispersion ist zugleich gegen Frost und Erhitzen stabil und besitzt zudem noch Elektrolytstabilität.

In der US 3 905 929 B1 werden wasserdispergierbare rein nicht-ionisch stabilisierte Polyurethane mit seitenständigen Polyalkylenoxid-Ketten beschrieben. Die Polyalkylenoxid-Seitenketten werden über eine Diolkomponente in die Polyurethan-Hauptkette eingebaut. Diese wird aus einem monoalkohol-gestarteten Polyether, bestehend aus vorwiegend Ethylenoxid-Einheiten und ggf. Butylenoxid-, Styroloxid oder Propylenoxid-Einheiten,

durch Umsetzung mit einem 3 - 10-fachen Überschuss eines Diisocyanats und anschließender Reaktion mit Diethanolamin oder vergleichbarer Verbindungen hergestellt. Das überschüssige Diisocyanat wird zur Unterdrückung der Bisurethan-Bildung vor dem letzten Reaktionsschritt destillativ entfernt. Hier soll allein durch überschüssiges Diisocyanat die Bildung von Bisurethan verhindert werden. Ein Katalysator zur Erhöhung der Selektivität der Addition einer Hydroxylgruppe an die jeweils reaktivere Isocyanat-Gruppe wird hier allerdings nicht verwendet. Gemäß der US 3 920 598 B1 wird ein Verfahren offenbart, bei dem die Polyethylenoxid-Kette über eine Allophanat- oder Biuret-Bindung kovalent an ein Diisocyanat-Molekül gebunden wird.

Aus der DE 25 51 094 A1 sind in Wasser dispergierbare emulgatorfreie Polyurethane mit end- oder seitenständigen Polyalkylenoxid-Polyetherketten (nichtionische hydrophile Gruppen) in Verbindung mit ionischen hydrophilen Zentren bekannt, wobei die ionischen Zentren quarternäre Ammonium-, Carboxylat- oder Sulfationen sind, die mit geeigneten salzbildenden Gegenionen verbunden sind. Der kombinierte Einbau erlaubt es, dass die Gesamtzahl an hydrophilen Gruppen wesentlich geringer gehalten werden kann als dies bei ausschließlicher Verwendung von ionischen bzw. nichtionischen Gruppen möglich ist. Die seitenständigen Polyether-Einheiten, die im wesentlichen aus Ethylenoxid-Einheiten aufgebaut sind, aber auch Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid oder Polytetrahydrofuran enthalten können, werden hier über eine Diol- bzw. Diisocyanat-Komponente in das Prepolymer eingebaut.

Gemäß DE 26 51 505 C2 werden kationische wasserdispergierbare Polyurethansysteme in Verbindung mit end- oder seitenständigen Polyalkylenoxid-Polyetherketten beschrieben, die ebenfalls über eine Diol- bzw. Diisocyanat-Komponente in das Prepolymer eingebaut werden.

In beiden Patenten wird die Effektivität der hydrophilen Gruppen ausschließlich über deren Anzahl definiert, nicht über deren Verteilung im Prepolymer.

Aus der DE 23 14 512 A1 bzw. DE 23 14 513 A1 sind emulgatorfreie wässrige Polyurethane bekannt, die ausschließlich nichtionisch über Polyethylenoxid-Seitenketten stabilisiert sind, welche über eine Diol-Komponente bzw. 5 Diisocyanat-Komponente in das Prepolymer eingebaut werden.

In der DE 27 30 514 A1 werden elektrolytstabile wässrige Lösungen von 10 Polyurethanionomeren offenbart. Der Einbau hydrophiler Polyethersegmente innerhalb der Polyurethan-Kette, seiten- oder endständig, bewirkt einen Schutz gegen Elektrolyte bei hohen Ionenladungen. Durch den relativ hohen Anteil hydrophiler Gruppen sind die Wasserbeständigkeiten ausgehärteter Filme von diesen Polyurethansystemen nicht besonders gut.

Entsprechend der DE 26 59 617 C2 wird ein Verfahren zur Herstellung von 15 wässrigen, bei Raumtemperatur stabilen, wasserlöslichen Elektrolyte enthaltenden ionischen Polyurethan-Dispersionen mit end- oder seitenständigen Ethylenoxid-Ketten offenbart, die dadurch zwar weniger frostempfindlich und stabil gegen Elektrolyte enthaltende Additive wie z.B. Pigmente und Füllstoffe sind, jedoch aufgrund des gelösten Elektrolyts eine hohe Wärmeempfindlichkeit 20 aufweisen.

Eine Verbesserung des in der DE 25 51 094 A1 beschriebenen Verfahrens wird in DE 28 16 815 A1 vorgestellt. Es werden hier in Wasser dispergierbare oder lösliche Polyurethane mit end- oder seitenständigen hydrophilen Aufbaukomponenten, die sowohl Sulfonatgruppen als auch innerhalb einer 25 Polyetherkette angeordnete Ethylenoxid-Einheiten aufweisen. Bei allen vorher genannten Patenten bzw. Offenlegungsschriften wurden die beiden hydrophilen Gruppierungen (ionische und nichtionische) getrennt voneinander in die Polyurethankette eingebaut.

30

Schließlich werden gemäß DE 38 31 169 A1 bzw. DE 38 31 170 A1 lösliche oder wasserdispergierbare nichtionische Polyurethane mit Polyethylenoxid-Seitenketten in Kombination mit freien nicht neutralisierten Säure- oder

- 5 -

freien nicht neutralisierten tertiären Amino-Gruppen beschrieben, was zu einer erhöhten Lagerstabilität führen soll.

Als potentielle Anwendungen für die in den oben genannten Patenten bzw.

5 Offenlegungsschriften beschriebenen wässrigen Polyurethansysteme sind in der Regel Bindemittel für dünne Beschichtungen bzw. Imprägnierungen von verschiedenen Werkstoffen wie z.B. Textilien, Holz, Leder Metall, Keramik usw. genannt.

10 Die benötigte Menge an eingebauten hydrophilen ionischen und nichtionischen Komponenten ist jedoch in allen Fällen verhältnismäßig hoch, wenn stabile wässrige Systeme erhalten werden sollen, was zwangsläufig eine Verschlechterung der Wasserbeständigkeit mit sich bringt und daneben negative Auswirkungen auf das gesamte Eigenschaftsprofil des Polyurethan-
15 systems hat. Dies liegt an der durch das Herstellungsverfahren bedingten ungleichmäßigen Verteilung der hydrophilen Polyalkylenoxid-Seitenketten entlang des Polyurethan-Backbones, was zu einem erhöhten Gesamtbedarf an hydrophilen Zentren führt.

20 Auch die Verarbeitungseigenschaften sind bei diesen Polyurethansystemen, in denen das Verhältnis von ionischer und nichtionischer Stabilisierung nicht optimal abgestimmt ist, nicht akzeptabel, insbesondere in Systemen mit mineralischen Bindemitteln, wie zum Beispiel zementbasierenden Aus-
gleichsmassen.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, elektrosterisch stabilisierte wässrige Polyurethan-Dispersionen mit optimiertem Verhältnis zwischen ionischen und nichtionischen hydrophilen Gruppierungen sowie gleichmäßiger Verteilung entlang des Polyurethan-Backbones zur Modifi-
30 zierung und Vergütung von in erster Linie mineralischen Bindemitteln zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern verbesserte Material- und Applikationseigenschaften besitzen und gleichzeitig unter Berücksichtigung ökologischer, ökono-

mischer und physiologischer Aspekte hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von elektro-

sterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harzen gelöst, die erhältlich

5 sind durch

a) die Herstellung eines hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers

(A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung, wobei man

a₁) 50 bis 100 Gewichtsteile eines hydrophilen Alkyl- und/oder Arylpoly-

10 alkylenglykols (A)(i) mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven
primären und/oder sekundären Hydroxyl-Gruppe und einer Molekulär-

masse von 250 bis 5000 Dalton mit 1 bis 100 Gewichtsteilen eines

Polyisocyanates (B)(i), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat,

Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen

15 mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-

Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität ggf. in Gegenwart

eines Katalysators zur Reaktion bringt sowie

a₂) das Preaddukt aus Stufe a₁) vollständig mit 0,5 bis 200 Gewichtsteilen

einer Verbindung (C) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-

Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen

und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500

Dalton zur Reaktion bringt sowie

25 b) die Herstellung der Polyurethan-Dispersion, wobei man

b₁) 2 bis 50 Gewichtsteile des hydrophilen und lösemittelfreien Makro-

monomers (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung mit zwei

oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-

Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5500 Dalton mit 25 bis

30 250 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B)(ii), bestehend

aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Poly-

isocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen

- 7 -

oder aromatischen Isocyanat-Gruppen ggf. unter Zugabe von 0 bis 50 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (D) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

- 5 b₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₁) mit der Zusammensetzung mit 50 bis 100 Gewichtsteilen eines polymeren Polyols (A)(iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton

10 und ggf.

mit 0,5 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen Polyolkomponente (A)(iv) mit 2 oder mehreren Hydroxyl-Gruppen und einem Molekulargewicht von 50 bis 499 Dalton ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

- 15 b₃) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₂) mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(v) mit einer, zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, und einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

- 20 b₄) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₃) vor oder während der Dispergierung in Wasser zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt,

- 25 b₅) das ggf. (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₄) in 50 bis 1500 Gewichtsteilen Wasser, welches ggf. noch 0 bis 100 Ge-

wichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthält, dispergiert und schließlich

- 5 b₆) die (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe
b₅) mit 3 bis 60 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente
(G) sowie anschließend oder gleichzeitig mit 0 bis 30 Gewichtsteilen
einer Kettenstoppungs-Komponente (H) umsetzt.

10 Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass durch die Herstel-
lung und Verwendung eines hydrophilen und lösemittelfreien Makro-
monomers (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung gemäss den
Reaktionsstufen a₁) bis a₂) in Verbindung mit einem dreistufigen Herstel-
lungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer gemäss den Reaktions-
stufen b₁) bis b₃) folgende Vorteile für die elektrosterisch stabilisierte Poly-
15 urethan-Dispersionen ergeben:

- 20 • keine Nebenprodukte bei der Herstellung des Makromonomers (A)(ii)
bedingt durch die spezielle Zusammensetzung des gegenüber Polyiso-
cyanaten selektiven hydrophilen Alkyl- und/oder Arylpolyalkylenglykols
(A)(i)
- 25 • Kompatibilität zwischen nichtionischem Stabilisator (Makromonomer (A)
(ii)) und Polyurethan-Backbone bereits im Rahmen der Synthese des
Polyurethan-Prepolymers
- 30 • optimale Anordnung / Verteilung des nichtionischen Stabilisators
(Makromonomer (A)(ii)) im Polyurethan-Polymer durch dreistufiges Her-
stellungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer
- insgesamt sehr geringer Stabilisator-Bedarf (anionisch + nichtionisch)
und vergleichsweise sehr geringe Hydrophilie
- keine Koagulation bei pH 1 - 14
- 35 • echte Dispersion: hohe Festkörpergehalte bei niedriger Viskosität be-
dingt durch sehr geringen Stabilisator-Bedarf (anionisch + nichtionisch)
(vgl. Stand der Technik: Lösungen: hohe Viskositäten bei hohen Fest-

- 9 -

- körpergehalten bedingt durch sehr hohen Stabilisator-Bedarf)
- vollständig VOC-freie Bindemittel zugänglich
 - hohe Langzeit-Lagerstabilität (vgl. Stand der Technik: langsame Destabilisierung durch Nebenprodukte in nichtionischen Stabilisatoren)
 - 5 • Hydrolyseresistenz und Tieftemperaturflexibilität im Vergleich mit Bindemitteln auf Acrylat-Basis für ähnliche Anwendungen
 - Eigenschaftsprofil, Materialeigenschaften und Verarbeitungsverhalten werden durch neuartige Polymer-Struktur gegenüber dem Stand der Technik positiv beeinflusst

10

Die erfindungsgemäße elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion ist definiert durch ihr mehrstufiges Herstellverfahren. In der Reaktionstufe a) wird zunächst ein hydrophiles und lösemittelfreies Makromonomer (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung hergestellt, das dann in der 15 Reaktionstufe b) weiter zu einer lösemittelarmen oder lösemittelfreien, elektrosterisch stabilisierten Polyurethan-Dispersion umgesetzt wird.

Zur Durchführung dieses Verfahrens werden unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a₁) 50 bis 20 100 Gewichtsteile eines hydrophilen Alkyl- und/oder Arylpolyalkylenglykols (A)(i) mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären und/oder tertiären Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton mit 1 bis 100 Gewichtsteilen eines Polyisocyanates (B)(i), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Poly-isocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder 25 unterschiedlicher Reaktivität ggf. in Gegenwart eines Katalysators in Abwesenheit von Lösemitteln zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivitäten der Komponenten (A)(i) und (B)(i) so gewählt werden, dass nur eine Isocyanat-Gruppe der Komponente (B)(i) mit 30 der Komponente (A)(i) reagiert. Die Herstellung des Polyurethan-Preaddukts gemäß Reaktionsstufe a₁) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass die Komponente (A)(i) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu

- 10 -

einigen Stunden der Komponente (B)(i) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu, dass die Komponente (B)(i) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (A)(i) zugesetzt bzw. zudosiert wird.

5

In der nachfolgenden Reaktionsstufe a₂) wird das einheitliche Preaddukt aus Stufe a₁) vollständig mit 0,5 bis 200 Gewichtsteilen einer Verbindung (C) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton in Abwesenheit von Lösemitteln zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivität der Komponente (C) so gewählt werden, dass nur eine reaktive Gruppe der Komponente (C) mit der/den freien Isocyanat-Gruppe(n) des Preaddukts reagiert. Die Komponente (A)(ii) weist aufgrund der Abwesenheit von unerwünschten Nebenprodukten, die durch Addition von zwei oder mehreren Molekülen (A)(i) an ein Molekül (B)(i) in Stufe a₁) und demgemäß durch Addition von zwei oder mehreren Molekülen (C) an ein Molekül (B)(i) in Stufe a₂) entstehen könnten, eine monomodale Molekularmassenverteilung auf.

10

Dies konnte durch MALDI-TOF-Untersuchungen explizit nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum bereits zitierten Stand der Technik treten neben dem gewünschten Makromonomer (A)(ii) also keine Nebenprodukte in Form von externen Emulgatoren und Vernetzern auf, die zu einer deutlichen Verschlechterung der Produktqualität der resultierenden Polyurethan-Dispersion führen würden. Erstere werden nicht in das Polyurethan-Polymer eingebaut und verringern damit die Stabilität der Dispersion, zweitere führen zu einer Übervernetzung im Polyurethan-Polymer und verringern damit ebenfalls die Stabilität der Dispersion. Da immer beide Nebenprodukte auftreten, verstärken sich deren Effekte gegenseitig. Bedingt durch diese Tatsache eignen sich die gemäß Stand der Technik hergestellten Produkte auch nur bedingt für bauchemische Anwendungen. Da die Bildung der Nebenprodukte sehr stark von der Prozessführung abhängt, muss bei den

15

20

25

30

- 11 -

literaturbekannten Systemen auch die Reproduzierbarkeit stark in Frage gestellt werden.

Die Durchführung der Reaktionsstufen a₁) und a₂) ist im Hinblick auf die
5 Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Der Reaktionsansatz wird in den
Reaktionsstufen a₁) und a₂) unter Ausnutzung der Exothermie der Poly-
additions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen
NCO-Gehaltes bei 10 bis 30 °C, vorzugsweise bei 15 bis 25 °C, unter Inert-
gas-Atmosphäre gerührt. Die erforderlichen Reaktions-Zeiten liegen im Be-
reich von einigen Minuten bis einigen Stunden und werden durch Reaktions-
10 parameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der
Komponenten und die Temperatur maßgebend beeinflusst.

Das NCO/OH-Equivalentverhältnis in Stufe a₁) wird auf 1,9 bis 2,1 und das
15 NCO/OH+NH-Equivalentverhältnis in Stufe a₂) wird auf 0,95 bis 1,05 einge-
stellt.

In der nachfolgenden Reaktionsstufe b₁) werden 2 bis 50 Gewichtsteile des
hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers (A)(ii) mit monomodaler
20 Molekularmassenverteilung mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-
Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500
bis 5500 Dalton mit 25 bis 250 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-
Komponente (B)(ii), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Poly-
isocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren
25 (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen ggf. unter
Zugabe von 0 bis 50 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (D) und
ggf. in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Die Herstellung des Poly-
urethan-Preaddukts gemäss Reaktionsstufe b₁) erfolgt vorzugsweise in der
Weise, dass die Komponente (A)(ii) innerhalb eines Zeitraumes von einigen
30 Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B)(ii) zugesetzt bzw. zudosiert
wird oder alternativ dazu das Komponente (B)(ii) innerhalb eines Zeit-
raumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (A)(ii)
zugesetzt bzw. zudosiert wird. In der nachfolgenden Reaktionsstufe b₂) wird

- 12 -

das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₁) mit 50 bis 100 Gewichtsteilen eines polymeren Polyols (A)(iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton und ggf. mit 0,5 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen Polyolkomponente (A)(iv) mit 2 oder mehreren Hydroxyl-Gruppen und einem Molekulargewicht von 50 bis 499 Dalton ggf. in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Anschließend wird in der Reaktionssstufe b₃) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₂) mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(v) mit einer, zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, und einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton ggf. in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Die in den Reaktionstufen b₂) bzw. b₃) eingesetzten Polyurethan-Preaddukte aus den Reaktionstufen b₁) bzw. b₂) können bei entsprechender Prozessführung bzw. unvollständiger Umsetzung neben Isocyanat-Gruppen und/oder Polyisocyanat-Monomeren ggf. auch noch freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen.

Die Durchführung der Reaktionssstufen b₁), b₂) und b₃) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Der Reaktionsansatz wird in den Reaktionssstufen b₁), b₂) und b₃) unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes bei 60 bis 120 °C, vorzugsweise bei 80 bis 100 °C, unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Die erforderlichen Reaktions-Zeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktionsparameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur maßgebend beeinflusst.

Das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (A)(iv), (A)(v) und (B)(ii) in der Stufe b) wird auf einen Wert von 1,25 bis 2,5,

vorzugsweise 1,4 bis 2,0 eingestellt.

Die Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) in den Stufen a₁), b₁) und b₃) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B). Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonan (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

Die Komponente (A)(i) besteht aus einem hydrophilen Alkyl- und/oder Arylpolyalkylen glykol mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton. Als geeignete hydrophile Alkyl- und/oder Arylpolyalkylen glykole können verseifungsstabile Copolymere und/oder statistische Copolymere und/oder Blockcopolymere, zusammengesetzt aus 90 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 bis 90 Gew.-% weiteren Alkylenoxiden mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid, mit einer primären und/oder sekundären und/oder tertiären Hydroxyl-Gruppe, vorzugsweise monofunktionelles Alkyl-poly-(ethylenoxid-co/ran-alkylenoxid) und/oder Alkyl-poly-(ethylenoxid-block-alkylenoxid) und/oder Natriumsulfonatopropyl-poly-(ethylenoxid-co/ran-alkylenoxid) und/oder Natriumsulfonatopropyl-poly-(ethylenoxid-block-alkylenoxid) mit einer sekundären oder tertiären Hydroxyl-Gruppe, zusammengesetzt aus 90 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 bis 90 Gew.-% eines weiteren Alkylenoxids, eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid, Isoamyloxid, Oxetan, substituierte Oxetane, α -Pinenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder weitere aliphatische oder aromatische Alkylenoxide mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid oder Gemische daraus bevorzugt.

Die Komponente (A)(iii) besteht aus einem polymeren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 5 000 Dalton. Als geeignete polymere Polyole können lineare bzw. difunktionelle Polyalkylen-glykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Poly-carbonate, α,ω -Polymethacrylatdiele, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsilox-an, hydroxyfunktionelle Makromonomere, hydroxyfunktionelle Telechele, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze oder geeignete Gemische daraus einge-setzt werden. Bevorzugt werden Polyalkylen-glykole eingesetzt. Geeignete Polyalkylen-glykole sind beispielsweise Polypropylen-glykole, Polytetramethy-lenglykole bzw. Polytetrahydrofurane, hydrophob modifizierte Blockcopoly-mere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder $(AB)_n$ -Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid re-präsentiert, mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt. Als Polymer-Segment A werden Polybutylenoxid, Polydodecylenoxid, Polyisoamyloxid, Polyoxetan, substituierte Polyoxetane, Poly- α -pinenoxid, Polystyroloxid, Polytetramethylenoxid, weitere alipa-tische oder aromatische Polyoxyalkylene mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid, α,ω -Polymethacrylatdiele, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsi-loxane, Makromonomere, Telechele oder Gemische daraus bevorzugt.

Die Komponente (A)(iv) besteht aus einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton. Als ge-eignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propan-diol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclo-hexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol

bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden.

Die Komponente (A)(v) besteht einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit einer, zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, und einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton.

Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können beispielsweise 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylol-propionsäure, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure, [Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-3-aminopropansulfonsäure (TAPS, Fa. Raschig GmbH), Building Blocks auf Basis von 1,3-Propansulfon (Fa. Raschig GmbH) und/oder 3-Mercaptopropansulfonsäure-Natrium-Salz (MPS, Fa. Raschig GmbH) eingesetzt werden. Diese Building Blocks können ggf. auch Amino-Gruppen anstelle von Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Bevorzugt werden Bis-hydroxyalkancarbonsäuren mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton eingesetzt und insbesondere 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA[®] der Fa. Trimet Technical Products, Inc.).

Die Komponenten (B)(i) und (B)(ii) bestehen aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-

- 16 -

- to-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Bei der Komponente (B)(i) sind die aliphatischen Polyisocyanate gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt. Bei der Komponente (B)(ii) sind 2,4-Toluendiisocyanat, Isomerengemische aus 2,4-Toluendiisocyanat und 2,6-Toluendiisocyanat oder Isomerengemische aus Isophorondiisocyanat zu bevorzugen.
- Vorzugsweise werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere Molekular-Massen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten. Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente (A)(i) ein monofunktionelles Polyalkylen glykol und als Komponente (B)(i) ein mindestens difunktionelles Polyisocyanat eingesetzt.

Die Komponente (C) besteht aus einer Verbindung mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 5 50 bis 500 Dalton. Als geeignete Verbindungen können beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol und Trimethylolpropan eingesetzt werden. Bevorzugt wird Diethanolamin eingesetzt.

Zur Verringerung der Viskosität der Polyurethan-Prepolymere oder zur Verbesserung der Koaleszenz der Polyurethan-Dispersion können während oder nach der Herstellung gemäss der Reaktionsstufe b) organische Lösemittel zugesetzt werden. Bevorzugt enthält die Polyurethan-Dispersion weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die Polyurethan-Dispersion lösemittelfrei vor.

10

Die Lösemittel-Komponente (D) besteht aus einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und vorzugsweise mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren organischen Lösemittel, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleibt oder durch Destillation wieder ganz oder teilweise entfernt wird. Als geeignete Lösemittel können beispielsweise hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein hochsiedendes und hydrophiles Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon eingesetzt, das nach der Herstellung in der Dispersion verbleibt und als Koaleszenz-Hilfsmittel fungiert.

25 Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten. Ein Zusatz von Lösemitteln zur Viskositätsver-

minderung oder zur Verbesserung der Dispergier-Eigenschaften der Polyurethan-Prepolymere ist meist nicht erforderlich. Die besondere Struktur der Prepolymere ermöglicht die Herstellung von Produkten mit außerordentlich hohen Festkörper-Gehalten. Außerdem werden aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Carboxylat- bzw. Sulfonat-Gruppen über das Polyurethan-Polymer nur sehr geringe Ladungsdichten für die Stabilisierung der entsprechenden Polyurethan-Dispersionen benötigt.

Das Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe b₃) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe b₄) vor oder während der Dispergierung in 50 bis 1500 Gew.-Teilen Wasser mit 2 bis 20 Gew.-Teilen einer Neutralisations-Komponente (E) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen umgesetzt (direkte oder indirekte Neutralisation). Im Falle einer direkten Neutralisation wird die Neutralisations-Komponente (E) bereits vor der Dispergierung in Wasser in das Polyurethan-Prepolymer eingebracht, im Falle einer indirekten Neutralisation wird die Neutralisations-Komponente (E) vor der Dispergierung im Wasser vorgelegt. Bei Bedarf kann auch eine Kombination aus direkter und indirekter Neutralisation angewendet werden.

Die Reaktions-Stufe b₄) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C, insbesondere bei ca. 50 °C, durchgeführt.

Die Neutralisations-Komponente (E) besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen dienen. Sofern die Komponente (A) (v) bereits in Form ihrer Salze vorliegt, kann auf die Neutralisations-Komponente (E) verzichtet werden. Als geeignete Basen können beispielsweise tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden Alkalihydroxide und

- 19 -

insbesondere Natriumhydroxid verwendet.

Die Neutralisations-Komponente (E) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 25 bis 100

- 5 Equivalent-%, vorzugsweise bei 50 bis 100 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen.

Das ggf. (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe b₄) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe b₅) in 50 bis 1500 Gewichtsteilen Wasser, welches ggf. noch 0 bis 100 Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthält (*in-situ* Formulierung), dispergiert.

10

Die Formulierungs-Komponente (F) besteht aus Entschäumern, Entlüftern, Gleit- und Verlaufadditiven, strahlenhärtenden Additiven, Dispergier-additiven, Substratnetzadditiven, Hydrophobierungsmitteln, Rheologie-additiven wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmitteln, Mattierungs-mitteln, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisato-ren, Bakteriziden, Fungiziden, weiteren Polymeren und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln oder ge-eignete Kombination daraus. Die einzelnen Formulierungs-Bestandteile sind dabei als inert zu betrachten.

15

Die Reaktions-Stufe b₅) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C, insbesondere bei ca. 50 °C, durchgeführt.

20

Bei der Dispergierung wird das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus. Das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer bildet dabei Mizellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen sowie Polyalkylenoxid-Ketten und im Inneren reaktive Isocyanat-Gruppen auf-

- 20 -

- weisen. Alle kationischen Gegenionen zu den anionischen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, dass neben dispergierten Komponenten mit mizellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspen-
5 dierte Komponenten enthalten sein können. Für die Überführung des Polyurethan-Prepolymers in die wässrige Phase kann entweder das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium oder das Dispergier-Medium in das Polyurethan-Prepolymer (Invers-Verfahren) eingerührt werden.
- 10 Die (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Reaktionsstufe b₅) wird in der anschließenden Reaktionsstufe b₆) mit 3 bis 60 Ge- wichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) sowie an- schließend oder gleichzeitig mit 0 bis 30 Gewichtsteilen einer Kettenstop- pungs-Komponente (H) umgesetzt.
- 15 Die Reaktionsstufe b₆) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C, insbesondere bei ca. 40 °C, durchgeführt.
- 20 Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) besteht aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Als geeignete Polyamine können beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylen diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Jeffamine® (Poly-
25 oxyalkylenamine) der Fa. Huntsman Corporation, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylen diamin, Ad- dukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylen diamin, Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylen diamin oder beliebige Kombination dieser Poly- amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine
30 und insbesondere Ethylen diamin eingesetzt.
- Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) wird in einer solchen Menge zugegeben, daß der Kettenverlängerungs-Grad bezogen auf die freien Iso-

- 21 -

cyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 70 bis 80 Equivalent-%, liegt. Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) kann in vorab entnommenen Anteilen des Wassers im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 verdünnt werden, um die zusätzliche Exothermie durch die Hydratisierung der Amine zurückzudrängen.

Die Kettenstoppungs-Komponente (H) besteht aus einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe. Als geeignete Monoamine können Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin oder beliebige Kombination dieser Monoamine eingesetzt werden. Bevorzugt werden monofunktionelle primäre Amine und insbesondere Isopropylamin eingesetzt.

Die Kettenstoppungs-Komponente (H) wird in einer solchen Menge zugegeben, daß der Kettenstoppungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 0 bis 50 Equivalent-%, vorzugsweise bei 20 bis 30 Equivalent-%, liegt. Die Kettenstoppungs-Komponente (H) kann in vorab entnommenen Anteilen des Wassers im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 verdünnt werden, um die zusätzliche Exothermie durch die Hydratisierung der Amine zurückzudrängen.

Die Kettenverlängerung und die Kettenstoppung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Micellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekularmasse. Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) und die Kettenstoppungs-Komponente (H) reagieren dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser.

Im Anschluß an die Reaktions-Stufe b₆) werden evtl. noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert.

Der Gehalt an Ethylenoxid-Gruppen im Polyurethan-Polymer aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) wird auf 0,5 bis 10 Gew.-% vorzugsweise auf 2 bis 5 Gew.-% eingestellt.

Der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) wird auf 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 50 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyurethan-Dispersion eingestellt.

- 5 Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen im Polyurethan-Polymer aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) wird auf 5 bis 25 meq·(100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 20 meq·(100 g)⁻¹, und die Säurezahl auf 5 bis 30 meq KOH·g⁻¹, vorzugsweise 10 bis 25 meq KOH·g⁻¹, eingestellt.
- 10 Die mittlere Partikelgröße (AF-FFF) der Mizellen der Polyurethan-Dispersion beträgt 50 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 400 nm.

Die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) der Polyurethan-Polymere aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) beträgt 25 000 bis 500 000 Dalton.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polyurethan-Dispersion mit Hilfe des *High Solids Zero VOC Process* hergestellt (vgl. WO 99/50 325 und DE 199 49 971). Dieses Verfahren stellt eine universelle Methode zur Herstellung von maßgeschneiderten Polyurethan-Dispersionen dar. Die geringen technischen Anforderungen des Verfahrens und der völlige Verzicht auf flüchtige und/oder nichtflüchtige organische Lösemittel ermöglichen hohe Raum/Zeit-Ausbeuten bei niedrigen Kosten. Die Performance der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen hinsichtlich Lösemittel-Freiheit, Festkörper-Gehalt, und Material-Eigenschaften sind bemerkenswert. Hervorzuheben sind außerdem die Einfachheit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowie die Lagerstabilität der Produkte.

Bedingt durch die ideal linear segmentierte Struktur der Polyurethan-Polymeren resultiert intermolekular eine sehr ausgeprägte und regelmäßige Domänen-Struktur aus Hartsegmenten und Weichsegmenten. Hartsegmente bestehen aus Strukturelementen mit starren Urethan- und Harnstoff-

- 5 Gruppen sowie kurzkettigen Diolen, die eine starke interchenare Wechselwirkung ausüben. Weichsegmente bestehen aus flexiblen Struktur-Elementen mit Carbonat-, Ester- und Ether-Gruppen, die eine schwache interchenare Wechselwirkung ausüben. Die Polyurethan-Dispersionen weisen aufgrund ihres Herstellverfahrens eine ideal linear segmentierte
10 Struktur auf. Der Ausdruck "ideal linear segmentierte Struktur" kennzeichnet hierbei, dass die Polyurethan-Polymere einen linearen Aufbau besitzen und alle Aufbau-Komponenten in regelmäßiger Anordnung und Sequenz enthalten, woraus die besonderen Material-Eigenschaften der Polyurethan-Dispersionen resultieren. Dehnung und Zugfestigkeit können über weite
15 Bereiche nahezu beliebig variiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harzen in bau-chemischen Produkten.

- 20 Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze eignen sich als Bindemittel in flüssigen und pastösen Bauprodukten in Form von

- 25 (a) Kunstharzputzen,

(b) Bitumenmassen und Asphalt sowie

(c) Einzelkomponenten von Wärmedämmverbundsystemen, ggf. unter Zu-
30 satz von mineralischen Bindemitteln.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze eignen sich daneben als Vergütungskomponente

- 24 -

von mineralischen Bauprodukten in Form von

(a) Mörtelzusatzdispersionen für Estriche, Bodenspachtel- und Verlauff-

massen,

5

(b) Mörtelzusatzdispersionen für Bau-, Fliesen- und WDVS-Kleber,

(c) Dispersionen als Mörtelzusatz für 2K-Dichtungsschlämme,

10 (d) Mörtelzusatzdispersionen für Betonreparatursysteme sowie

(e) Polymerdispersionen als Zusatzstoff im Betonbau.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wäss-

15 rigen Polyurethan-Harze eignen sich ebenfalls als Bindemittel in - ggf. mine-

ralische Bindemittel enthaltenden - Formulierungen für Sportbodenbeläge

und Tennisplatzbeläge in Form von

(a) Bindemitteln für Elastiksichten, bestehend aus Gummigranulaten oder

20 Fasern sowie ggf. Zuschlagstoffen,

(b) Haftvermittlern oder Grundierungen für die Untergründe von Sport-

bodenbelägen,

25 (c) Spritzbeschichtungen, ggf. mit Struktur-Füllstoffen, zur Aufbringung auf

elastische oder starre Untergründe,

(d) Verlaufsbeschichtungen zur Aufbringung auf elastische oder starre

Untergründe,

30

(e) Spachtelmassen für den Porenverschluß von elastischen oder starren

Untergründen,

- 25 -

- (f) Klebstoffen zur Verklebung von vorgefertigten Elastiksichten,
- (g) Versiegelungen, ggf. mit Pigmenten, sowie
- 5 (h) Linierungsfarben.
- Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze eignen sich weiterhin als Bindemittel in - ggf. mineralische Bindemittel enthaltenden Formulierungen für rissüberbrückende Beschichtungssysteme in Form von
- 10
- a) Grund-, Schwimm- oder Deckschichten sowie Spritzbeschichtungen oder Versiegelungen auf vorzugsweise grundierten Bauwerksoberflächen,
- 15
- b) (ggf. flammgeschützten) Dach-Beschichtungen oder -Anstrichen, sowie
- c) (ggf. flammgeschützten) Abdichtungen von Bauwerken im Tage- oder Untertagebau.
- 20
- Bei den genannten Anwendungen sind die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze insbesondere als Bindemittel zur Herstellung von ggf. zementbasierenden wässrigen Dickbeschichtungen geeignet.
- 25
- Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze können im Baubereich außerdem als Bindemittel für Beschichtungen, Dichtstoffe, Druckfarben, Farben und Lacke, Grundierungen, Klebstoffe, Membranen für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z.B. Beton, Gips, Keramik, Ton, Zement, sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz und Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen eingesetzt werden.
- 30

Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze als Bindemittel für die Beschichtung von echten und synthetischen Ledern sowie Papier und Kartonagen und für die Herstellung von synthetischen Ledern.

5

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze können in ein-, zwei- oder mehrkomponentiger Form zum Einsatz kommen, wobei die weiteren Komponenten Formulierungsbestandteile und/oder Härter enthalten können. Hierbei können die erfindungsgemäßen Polyurethan-Harze in Kombination mit Formulierungsbestandteilen und ggf. weiteren Polymeren in Form von redispergierbaren Dispersionspulvern oder als Bindemittel in Mengen von 0,5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das fertig formulierte Endprodukt eingesetzt werden.

10

Es ist prinzipiell auch möglich, innerhalb von Formulierungen die erfindungsgemäßen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze mit wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln und/oder Formulierungen auf Basis der erfindungsgemäßen Polyurethan-Harze mit Formulierungen auf Basis von wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren. Der Begriff wässrige oder nichtwässrige Bindemittel kennzeichnet dabei wasserbasierende Polyurethane, Polymer-Dispersionen, redispergierbare Polymer-Pulver oder nichtwässrige lösemittelhaltige oder lösemittelfreie und ggf. reaktive Polymere.

20

Bei den einzelnen Formulierungsbestandteilen handelt es sich Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Fasermaterialien, Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergier additive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologiehilfsmittel, Haftvermittler, Flammenschutzmittel, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und Konservierungsmittel.

25

Die Formulierungs-Bestandteile können während und/oder nach der Herstellung der Polyurethan-Dispersionen eingebracht werden. Im Falle einer *in-situ* formulierten Polyurethan-Dispersion wird die Formulierung in das Her-

- 27 -

stellungsverfahren des Bindemittels integriert, d.h. die (inerten) Formulierungs-Bestandteile werden bereits ganz oder teilweise im Dispergiermedium vorgelegt.

Die Applikation der erfindungsgemäßen vorgeschlagenen elektrosterisch stabilisierten wässrigen Polyurethan-Harze erfolgt mit den bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

BeispieleBeispiel A.15 A.1.1 Methyl-poly-(ethylenoxid-co/*ran*-propylenoxid):

102,2 g (1 mol) Methyldiglykol und 7,0 g (0,1 Mol) Kaliummethanolat wurden
in einen Reaktor gegeben. Nach sorgfältiger Spülung mit Reinststickstoff
wurde auf 115 °C aufgeheizt und ein Gemisch aus 437 g (9,93 Mol)
10 Ethylenoxid und 173 g (2,98 Mol) Propylenoxid innerhalb von 20 Minuten
zugegeben. Nach einer Nachreaktionszeit bis zur Druckkonstanz wurde
nochmals ein Gemisch von 437 g (9,93 Mol) Ethylenoxid und 173 g (2,98
Mol) Propylenoxid innerhalb von 20 Minuten zudosiert. Nach vollständiger
15 Einleitung des Monomergemisches wurde die Temperatur so lange auf 115 °
C gehalten, bis ein konstanter Manometerdruck das Ende der Nachreaktion
anzeigte. Schließlich wurden bei 80 bis 90 °C die nicht umgesetzten
Restmonomere im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde mit Hilfe
von Phosphorsäure neutralisiert und das Wasser durch Destillation, das
entstandene Kaliumphosphat durch Filtration zusammen mit einem
20 Filterhilfsmittel entfernt.

Das Molekulargewicht aus der Bestimmung der Hydroxylzahl bei einer ange-
nommenen Funktionalität von 1 betrug $M = 1140 \text{ g/mol}$.

25

A.1.2 *Building Block Synthese („Dispersing Diol“):*

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler,
Innenthermometer und Stickstoff-Deckung wurden 0,1 mol reines
30 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) (Desmodur T 100, Bayer AG) unter Stickstoff
vorgelegt und auf ca. 15-20 °C abgekühlt. Ein Auskristallisieren von 2,4-To-
luylendiisocyanat (TDI) sollte dabei unbedingt vermieden werden. Nach
Zugabe von 2 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator wurden

- 29 -

unter Kühlung innerhalb von ca. 2 Stunden eine äquimolare Menge Methyl-poly(ethylenoxid-co/ran-propylenoxid) langsam zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz zwei weitere Stunden bei gleicher Temperatur nachgerührt bis der gewünschte NCO-Wert erreicht wurde. Das
5 Preaddukt wurde anschließend unter Kühlung zu einer äquimolaren Menge Diethanolamin (DEA) langsam zugetropft.
Die Reaktion ist beendet, wenn der NCO-Wert auf Null gesunken ist.

10 Beispiel A.2

Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Beispiel A.1.2. Als hydrophiles Alkyl-polyalkyenglykol wurde Natriumsulfonatopropyl –poly-(ethylenoxid-co/ran-propylenoxid) (Tego Chemie Service GmbH) mit einem Molekulargewicht
15 von
M = 1275 g/mol eingesetzt.

5 Beispiel B.1

20 Lösemittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion auf Basis PPG 2000 und Building Block („Dispersing Diol“) aus Beispiel A.1

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler,
Thermometer und Stickstoff-Deckung wird zunächst ein Gemisch aus 9,02 g
25 Building Block (aus Beispiel A1) und 41,52 g Isophorondiisocyanat
(Vestanat® IPDI, Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung ca. 30 Minuten bei
45 °C in Gegenwart von 0.1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator
gerührt. Nach Zugabe von 100,00 g eines Polypropylenglykols mit einer
Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH·g⁻¹ (Arco Arcol PPG 2000 der Fa. Arco
30 Chemical) und 0,58 g 1,4-Butandiol zu dem Preaddukt wird die Mischung
unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weitere 1,5 h gerührt. Anschließend
werden 4,11 g fein gemahlene Dimethylolpropionsäure (Handelsname
DMPA® der Fa. Mallinckrodt) zugegeben und die Mischung weitere 2,5 h bei

- 30 -

unveränderter Temperatur gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wird (Theorie: 5,06 Gew.-%, NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wird acidimetrisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen auf 70°C wird das Prepolymer dann unter intensivem
5 Röhren in 130,59 g Wasser dispergiert, das zuvor mit 21,44 g (70 Equivalent-% Neutralisation) wässriger Natriumhydroxid-Lösung (4 Gewichts-%ig) versetzt wurde und ca. 15 Minuten nachgerührt. Anschließend wird zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 18,83 g (70 Equivalent-%) einer 80 Gewichts%igen Lösung von Jeffamin® D-230 (der Fa. Huntsman) in Wasser
10 kettenverlängert.

Es wird eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Aussehen | milchig-weiß |
| Feststoff-Gehalt | 52,5 Gew.-% |
| Ladungsdichte | 18,0 meq·(100 g) ⁻¹ |
| EO-Gehalt im Prepolymer | 3,5 Gew.-% |
| pH | 6,8 |
| Viskosität - Brookfield | 170 mPa·s (20°C) |
| Mittlerer Partikeldurchmesser | 120-160 nm |

15

Beispiel B.2

Lösemittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion auf Basis eines hydrophobierten Polyalkylenoxides (Poly-(propylenoxid)-block-poly-(butylenoxid)-block-poly-(propylenoxid) und Building Block („Dispersing Diol“)

20 aus Beispiel A.1

Die Herstellung erfolgte in Analogie zu Beispiel B.1, nur dass anstelle des Polypropylenglykols, ein hydrophobiertes Polypropylenglykol mit) mit 42 Gew.-% eines Polybutylenoxid-Mittelblocks und einer Hydroxyl-Zahl von 25 53,1 mg KOH·g⁻¹ (Fa. Tego Chemie Service GmbH) verwendet wird.

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Aussehen | milchig-weiß |
| Feststoff-Gehalt | 52,5 Gew.-% |
| Ladungsdichte | 18,2 meq·(100 g) ⁻¹ |
| EO-Gehalt im Prepolymer | 3,5 Gew.-% |
| pH | 6,8 |
| Viskosität - Brookfield | 175 mPa·s (20°C) |
| Mittlerer Partikeldurchmesser | 120-160 nm |

Beispiel B.3**5 Lösemittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion auf Basis PPG 2000 und Building Block („Dispersing Diol“) aus Beispiel A.2**

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkübler,
 Thermometer und Stickstoff-Deckung wird zunächst ein Gemisch aus 10,18
 10 g Building Block (aus Beispiel A.2) und 37,77 g Isophorondiisocyanat
 (Vestanat® IPDI, Degussa AG) unter Stickstoff-Deckung ca. 30 Minuten bei
 45 °C in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator
 gerührt. Nach Zugabe von 100,00 g eines Polypropylenglykols mit einer
 Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH·g⁻¹ (Arco Arcol PPG 2000 der Fa. Arco
 15 Chemical) und 0,58 g 1,4-Butandiol zu dem Preaddukt wird die Mischung
 unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weitere 1,5 h gerührt. Anschließend
 werden 2,98 g fein gemahlene Dimethylolepropionsäure (Handelsname
 DMPA® der Fa. Mallinckrodt) zugegeben und die Mischung weitere 2,5 h bei
 unveränderter Temperatur gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht
 20 wird (Theorie: 4,71 Gew.-%, NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wird
 acidimetrisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen auf 70 °C wird das Prepolymer dann unter intensivem
 Rühren in 139,27 g Wasser dispergiert, das zuvor mit 13,42 g (60 Equiva-
 25 lents-% Neutralisation bezogen auf DMPA) wässriger Natriumhydroxid-
 Lösung (4 Gewichts-%ig) versetzt wurde und ca. 15 Minuten nachgerührt.

- 32 -

Anschließend wird zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 7,15 g (70 Equivalent-%) einer 50 Gewichts%igen Lösung von Ethylen diamin in Wasser kettenverlängert.

- 5 Es wird eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Aussehen | milchig-weiß |
| Feststoff-Gehalt | 50,0 Gew.-% |
| Ladungsdichte | 18,4 meq·(100 g) ⁻¹ |
| EO-Gehalt im Prepolymer | 4,1 Gew.-% |
| pH | 6,9 |
| Viskosität - Brookfield | 190 mPa·s (20°C) |
| Mittlerer Partikeldurchmesser | 140-180 nm |

10 Beispiel B.4

Lösemittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion auf Basis Polytetrahydrofuran (PTHF) und Building Block („Dispersing Diol“) aus Beispiel A.1

- 15 Die Herstellung erfolgte in Analogie zu den Beispielen B.1 und B.2, nur dass anstelle des Polypropylenglykols ein Polytetrahydrofurandiol (PTHF) mit einer Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH·g⁻¹ (BASF AG) verwendet wird.

| | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Aussehen | milchig-weiß |
| Feststoff-Gehalt | 50,0 Gew.-% |
| Ladungsdichte | 17,7 meq·(100 g) ⁻¹ |
| EO-Gehalt im Prepolymer | 3,5 Gew.-% |
| pH | 6,8 |
| Viskosität - Brookfield | 195 mPa·s (20°C) |
| Mittlerer Partikeldurchmesser | 140-180 nm |

- 33 -

Lösemittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion aus den Beispielen B.1 bis B.4 unter Verwendung der Building Blocks A.1 und A.2 (Gesamtübersicht)

- 5 Die Herstellung erfolgte in Analogie zu den Beispielen B.1bzw. B.3. Eingesetzt wurden jedoch:

Lösungsmittelfreie elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersion aus den Beispielen B.1 bis B.4 unter Verwendung der Building Blocks A.1 und A.2 (Gesamtübersicht)

Die Herstellung erfolgte in Analogie zu den Beispielen B.1bzw. B.3. Eingesetzt wurden jedoch:

| Beispiel | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 |
|-----------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Building Block ("Dispersing Diol") | 9,02 g A.1 | 8,95 g A.1 | 10,18 g A.2 | 8,67 g A.1 |
| Polymeres Diol (jeweils 100 g) | PPG 2000 | Poly-(propylenoxid)-block-poly-(butylenoxid)-block-poly-(propylenoxid) | PPG 2000 | PTHF 2000 |
| 1,4-Butandiol | 0,58 g | 0,58 g | 0,58 g | - |
| DMPA® | 4,11 g | 4,11 g | 2,98 g | 3,63 g |
| IPDI | 41,52 g | 40,31 g | 37,77 g | 36,96 g |
| NaOH (4 Gew.-%ig) | 21,45 g (70 % neutr.) | 21,45 g (70 % neutr.) | 13,42 g (60 % neutr.) | 16,24 g (60 % neutr.) |
| EDA (50 Gew.-%ig) | - | - | 7,15 g | 7,00 g |
| Jeffamin D-230 (80 Gew.-%ig) | 18,83 g | 18,26 g | - | - |
| H ₂ O | 130,59 g | 129,13 g | 139,27 g | 134,42 |
| NCO (Theorie) | 5,06 Gew.-% | 4,95 Gew.-% | 4,71 Gew.-% | 4,68 Gew.-% |
| Charakteristik | milchig-weiße Flüssigkeit | | | |
| Festkörper-Gehalt [Gew.-%] | 52,5 | 52,5 | 50,0 | 50,0 |
| EO-Gehalt im PP [Gew.-%] | 3,5 | 3,5 | 4,1 | 3,5 |
| Ladungsdichte [meq·(100 g) ⁻¹] | 18,0 | 18,2 | Gesamt 18,4 | 17,7 |

Eigenschaftsprofil der lösemittelfreien elektrosterisch stabilisierte Polyurethan-Dispersionen aus den Beispielen B.1 bis B.4.

| Beispiel | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 |
|--------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Zugfestigkeit σ_m | 25,1 MPa | 25,8 MPa | 24,6 MPa | 23,0 MPa |
| Dehnung bei der Zugfestigkeit ϵ_m | 786 % | 710 % | 698% | 701% |

Materialeigenschaften nach EN ISO 527

Ansprüche

1. Elektrosterisch stabilisierte wässrige Polyurethan-Harze mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil erhältlich durch

5

- a) die Herstellung eines hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung, wobei man
- 10 a₁) 50 bis 100 Gewichtsteile eines hydrophilen Alkyl- und/oder Arylpolyalkylenglykols (A)(i) mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären und/oder tertiären Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton mit 1 bis 100 Gewichtsteilen eines Polyisocyanates (B)(i), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,
- 15 a₂) das Preaddukt aus Stufe a₁) vollständig mit 0,5 bis 200 Gewichtsteilen einer Verbindung (C) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton zur Reaktion bringt sowie
- 20 b) durch die Herstellung der Polyurethan-Dispersion, wobei man
- 25 b₁) 2 bis 50 Gewichtsteile des hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-

Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer
Molekularmasse von 500 bis 5500 Dalton mit 25 bis
250 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B)(ii),
bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat,
5 Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit
zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen
Isocyanat-Gruppen ggf. unter Zugabe von 0 bis 50
Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (D) und ggf. in
Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

10

- b₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₁) mit 50 bis 100 Ge-
wichtsteilen eines polymeren Polyols (A)(iii) mit zwei oder
mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-
Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton

15

und ggf.

20

mit 0,5 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen Poly-
olkomponente (A)(iv) mit 2 oder mehreren Hydroxyl-Gruppen
und einem Molekulargewicht von 50 bis 499 Dalton
ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

25

- b₃) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₂) mit 2 bis 20 Ge-
wichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifi-
zierbaren Polyol-Komponente (A)(v) mit einer, zwei oder
mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-
Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure-
und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Ba-
sen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonat-
gruppen überführt werden können oder bereits in Form von
Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, und einer
Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton ggf. in Gegenwart
30 eines Katalysators umsetzt,

- 5 b₄) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₃) vor oder während der Dispergierung in Wasser zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt,
- 10 b₅) das ggf. (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₄) in 50 bis 1500 Gewichtsteilen Wasser, welches ggf. noch 0 bis 100 Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthält, dispergiert und schließlich
- 15 b₆) die (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe b₅) mit 3 bis 60 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) sowie anschließend oder gleichzeitig mit 0 bis 30 Gewichtsteilen einer Kettenstoppungs-Komponente (H) umsetzt.
2. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(i) um Copolymeren und/oder statistische Copolymeren und/oder Blockcopolymere, zusammengesetzt aus 20 90 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 bis 90 Gew.-% weiteren Alkylenoxiden mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid, mit einer primären primären und/oder sekundären und/oder tertiären Hydroxyl-Gruppe handelt.

3. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(i) um ein monofunktionelles Alkyl-poly-(ethylenoxid-co/ran-alkylenoxid) und/oder Alkyl-poly-(ethylenoxid-block-alkylenoxid) und/oder Natriumsulfonatopropyl-poly-(ethylenoxid-co/ran-alkylenoxid) und/oder Natriumsulfonatopropyl-poly-(ethylenoxid-block-alkylenoxid) mit einer primären und/oder sekundären und/oder tertiären Hydroxyl-Gruppe, zusammengesetzt aus 90 bis 10 Gew.-% Ethylenoxid und 10 bis 90 Gew.-% eines weiteren Alkylenoxids, handelt.
4. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkylenoxid um Propylenoxid, Butylenoxid, Dodecyloxid, Isoamyloxid, Oxetan, substituierte Oxetane, α -Pinenoxid, Styroloid, Tetrahydrofuran oder weitere aliphatische oder aromatische Alkylenoxide mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid handelt.
5. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(i) um monofunktionelle Polyalkylenglycole und bei der Komponente (B)(i) um ein mindestens funktionelles Polyisocyanat handelt.
6. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (B)(i) um 2,4-Toluendiisocyanat, Isomerengemische aus 2,4- Toluendiisocyanat und 2,6-Toluendiisocyanat oder Isomerengemische aus Isophorondiisocyanat handelt.
7. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (C) um Diethanolamin handelt.

- 40 -

8. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A)(iii) lineare bzw. difunktionelle Polyalkylenglykole mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton eingesetzt werden.

5

9. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(iii) um Polypropylenglykole und/oder hydrophob modifizierte Blockcopolymere mit ABA-, BAB- oder (AB)_n-Struktur handelt, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid repräsentiert.

10

10. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer-Segment A aus Polybutylenoxid, Polydodecyloxid, Polyisoamyloxid, Polyoxetan, substituiertem Polyoxetan, Poly- α -pinenoxid, Polystyroloxid, Polytetramethylenoxid, weiteren aliphatischen oder aromatischen Polyoxyalkylenen mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen pro Alkylenoxid, α, ω -Polymethacrylatdiolen, α, ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxanen, Makromonomeren, Telechelen oder Gemischen daraus besteht.

20

11. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(v) um eine Bis-hydroxyalkancarbonsäure handelt.

25

12. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Bishydroxyalkancarbonsäure Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.

30

13. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis in Stufe a₁) auf 1,9 bis 2,1 und das NCO/OH+NH-Equivalentverhältnis in Stufe a₂) auf 0,95 bis 1,05 eingestellt wird.

14. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (A)(iv), (A)(v) und (B)(ii) in Stufe b) auf einen Wert von 1,25 bis 2,5, vorzugsweise 1,4 bis 2,0, eingestellt wird.
5
15. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisations-Komponente (E) in einer solchen Menge zugegeben wird, dass der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Polymer bei 25 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise 50 bis 100 Equivalent-%, liegt.
10
16. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenverlängerungs-Komponente (G) in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass der Kettenverlängerungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Polymer bei 50 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 70 bis 80 Equivalent-%, liegt.
15
17. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenstopper-Komponente (H) in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass der Kettenstoppungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Polymer bei 0 bis 50 Equivalent-%, vorzugsweise bei 20 bis 30 Equivalent-%, liegt.
20
18. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass im Polyurethan-Polymer aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) der Gehalt an Ethylenoxid-Gruppen bei 0,5 bis 10 Gew.-% vorzugsweise bei 2 bis 5 Gew.-% liegt.
30

19. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass im Polyurethan-Polymer aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen auf 5 bis 25 meq·(100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 5 20 meq·(100 g)⁻¹, und die Säurezahl auf 5 bis 30 meq KOH·g⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 25 meq KOH·g⁻¹, eingestellt wird.
20. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (C), (E), (G) und (H) auf 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyurethan-Dispersion eingestellt wird.
21. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen 50 bis 15 500 nm, vorzugsweise 100 bis 400 nm, beträgt.
22. Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) 25 000 bis 20 500 000 Dalton beträgt.
23. Verfahren zur Herstellung einer elektrosterisch stabilisierten Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man
25
a) ein hydrophiles und lösemittelfreies Makromonomer (A)(ii) mit monomodaler Molekularmassenverteilung dadurch herstellt, dass man
30
a.) 50 bis 100 Gewichtsteile eines hydrophilen Alkyl- oder Arylpolyalkylenglykols (A)(i) mit 1 bis 100 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B)(i) ggf. in Gegenwart eines Katalysators in Abwesenheit von Lösemitteln zur Reaktion

bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivitäten der Komponenten (A)(i) und (B)(i) so gewählt werden, dass nur eine Isocyanat-Gruppe der Komponente (B)(i) mit der Komponente (A)(i) reagiert, und anschließend

5

- a₂) das einheitliche Preaddukt aus Stufe a₁) vollständig mit 0,5 bis 200 Gewichtsteilen einer Verbindung (C) in Abwesenheit von Lösemitteln zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivität der Komponente (C) so gewählt werden, dass nur eine reaktive Gruppe der Komponente (C) mit der/den freien Isocyanat-Gruppe(n) des Preaddukts reagiert,

10

- b) die Polyurethan-Dispersion dadurch herstellt, dass man

15

- b₁) 2 bis 50 Gewichtsteile des hydrophilen und lösemittelfreien Makromonomers (A)(ii) mit 25 bis 250 Gewichtsteilen der Polyisocyanat-Komponente (B)(i) ggf. in Gegenwart von 0 bis 50 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (D) sowie eines Katalysators umsetzt,

20

- b₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₁) mit 50 bis 100 Gewichtsteilen eines polymeren Polyols (A)(iii) und ggf. mit 0,5 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen Polyolkomponente (A)(iv) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

25

30

- b₃) das homogene Polyurethan-Preaddukt aus Stufe b₂) mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Polyol-Komponente (A)(v) ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

- b₄) das homogene Polyurethan-Polymer aus Stufe b₃) vor oder während der Dispergierung in 50 bis 1 500 Gewichtstei-

- 44 -

len Wasser mit 2 bis 20 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt,

5 b₅) das ggf. (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b₄) in 50 bis 1 500 Gewichtsteilen Wasser, welches ggf. noch 0 bis 100 Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthält, dispergiert und schließlich

10 b₆) die (teil-)neutralisierte Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe b₅) mit 3 bis 60 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) sowie anschließend oder gleichzeitig mit 0 bis 30 Gewichtsteilen einer Kettenstop-pungs-Komponente (H) umsetzt.

- 15 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionsstufe a₁) die Komponente (B)(i) zur Komponente (A)(i) oder die Komponente (A)(i) zur Komponente (B)(i) zudosiert wird.
- 20 25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen a₁) und a₂) bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C durchgeführt werden.
- 25 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeich-net, dass die Reaktionsstufen b₁), b₂) und b₃) bei einer Temperatur von 60 bis 120 °C, vorzugsweise von 80 bis 100 °C, durchgeführt werden.
- 30 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeich-net, dass die Reaktionsstufen b₄) und b₅) bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C durchgeführt werden.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeich-net, dass die Reaktionsstufe b₆) bei 30 bis 50 °C durchgeführt wird.

- 45 -

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Reaktionsstufe b₆) evtl. noch vorhandene freie NCO-Gruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert werden.

5

30. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Bindemittel in flüssigen und pastösen Bauprodukten in Form von

10 (a) Kunstharzputzen,

(b) Bitumenmassen und Asphalt sowie

15 (c) Einzelkomponenten von Wärmedämmverbundsystemen, ggf. unter Zusatz von mineralischen Bindemitteln.

31. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Vergütungskomponente von mineralischen Bauprodukten in Form von

20

(a) Mörtelzusatzdispersionen für Estriche, Bodenspachtel- und Verlaufsmassen,

25 (b) Mörtelzusatzdispersionen für Bau-, Fliesen- und WDVS-Kleber,

(c) Dispersionen als Mörtelzusatz für 2K-Dichtungsschlämme,

(d) Mörtelzusatzdispersionen für Betonreparatursysteme sowie

30 (e) Polymerdispersionen als Zusatzstoff im Betonbau.

32. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 21 als Bindemittel in - ggf. mineralische Bindemittel enthaltenden -

Formulierungen für Sportbodenbeläge und Tennisplatzbeläge in Form von

- (a) Bindemitteln für Elastiksichten, bestehend aus Gummigranulaten oder Fasern sowie ggf. Zuschlagstoffen,
 - (b) Haftvermittlern oder Grundierungen für die Untergründe von Sportbodenbelägen,
 - (c) Spritzbeschichtungen, ggf. mit Struktur-Füllstoffen, zur Aufbringung auf elastische oder starre Untergründe,
 - (d) Verlaufsbeschichtungen zur Aufbringung auf elastische oder starre Untergründe,
 - (e) Spachtelmassen für den Porenverschluß von elastischen oder starren Untergründen,
 - (f) Klebstoffen zur Verklebung von vorgefertigten Elastiksichten,
 - (g) Versiegelungen, ggf. mit Pigmenten, sowie
 - (h) Linierungsfarben.
33. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Bindemittel in - ggf. mineralische Bindemittel enthaltenden - Formulierungen für rissüberbrückende Beschichtungssysteme in Form von
- a) Grund-, Schwimm- oder Deckschichten, sowie Spritzbeschichtungen oder Versiegelungen auf vorzugsweise grundierten Bauwerksoberflächen,

- 47 -

b) (ggf. flammgeschützten) Dach-Beschichtungen oder -Anstrichen,
sowie

c) (ggf. flammgeschützten) Abdichtungen von Bauwerken im Tage-
5 oder Untertagebau.

34. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 22 als Bindemittel zur Herstellung von ggf. zementbasierenden
wässrigen Dickbeschichtungen.

10

35. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 22 als Bindemittel für Beschichtungen, Dichtstoffe, Druckfarben,
Farben und Lacke, Grundierungen, Klebstoffe, Membranen für die
Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z.B. Beton, Gips, Kera-
15 mik, Ton, Zement, sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz
und Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen.

15

36. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 22 als Bindemittel für die Beschichtung von echten und synthe-
20 tischen Ledern sowie Papier und Kartonagen und für die Herstellung
von synthetischen Ledern.

20

37. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion in ein-, zwei- oder mehr-
25 komponentiger Form eingesetzt wird, wobei die weiteren Komponenten
Formulierungsbestandteile und/oder Härter enthalten können.

25

38. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion in Kombination mit Formu-
30 lierungsbestandteilen und ggf. weiteren Polymeren in Form von
redispergierbaren Dispersionspulvern eingesetzt wird.

- 48 -

39. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersion als Bindemittel in Mengen von 0,5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das fertig formulierte Endprodukt eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/28 C08G18/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X | DE 101 22 444 A (BAYER AG) 14 November 2002 (2002-11-14) paragraphs '0026! - '0028!, '0033! - '0036!, '0064! - '0066! claims 1,8 ----- | 1-22 |
| A | ----- EP 0 595 149 A (BAYER AG) 4 May 1994 (1994-05-04) page 2, line 22 - page 2, line 44 page 3, line 55 - page 4, line 5 examples 2,4 claim 1 ----- | 23-39 |
| X | ----- | 1-22 |
| A | ----- | 23-39 |
| | -/- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2004

Date of mailing of the International search report

20/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003480

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 26 51 505 A (BAYER AG) 24 May 1978 (1978-05-24) cited in the application | 1-22 |
| A | page 13, line 6 - page 15, line 9 page 16, line 5 - page 16, line 14 page 19, line 21 - page 19, line 30 example 1 claims 1-3 ----- | 23-39 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003480

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|---|------------------|----|-------------------------|------------------|
| DE 10122444 | A | 14-11-2002 | DE | 10122444 A1 | 14-11-2002 |
| | | | BR | 0209529 A | 09-03-2004 |
| | | | CA | 2446280 A1 | 14-11-2002 |
| | | | WO | 02090413 A1 | 14-11-2002 |
| | | | EP | 1387859 A1 | 11-02-2004 |
| | | | US | 2003105219 A1 | 05-06-2003 |
| EP 0595149 | A | 04-05-1994 | DE | 4236569 A1 | 05-05-1994 |
| | | | CA | 2109178 A1 | 30-04-1994 |
| | | | DE | 59309735 D1 | 23-09-1999 |
| | | | EP | 0595149 A1 | 04-05-1994 |
| | | | ES | 2137216 T3 | 16-12-1999 |
| | | | JP | 6220399 A | 09-08-1994 |
| | | | US | 5747582 A | 05-05-1998 |
| | | | US | 5716676 A | 10-02-1998 |
| DE 2651505 | A | 24-05-1978 | DE | 2651505 A1 | 24-05-1978 |
| | | | AT | 358826 B | 10-10-1980 |
| | | | AT | 799777 A | 15-02-1980 |
| | | | AU | 507145 B2 | 07-02-1980 |
| | | | AU | 3054577 A | 17-05-1979 |
| | | | BE | 860711 A1 | 10-05-1978 |
| | | | CA | 1103827 A1 | 23-06-1981 |
| | | | ES | 464015 A1 | 16-07-1978 |
| | | | FR | 2370762 A1 | 09-06-1978 |
| | | | GB | 1564259 A | 02-04-1980 |
| | | | IT | 1091776 B | 06-07-1985 |
| | | | JP | 1464323 C | 28-10-1988 |
| | | | JP | 53060991 A | 31-05-1978 |
| | | | JP | 63012890 B | 23-03-1988 |
| | | | US | 4238378 A | 09-12-1980 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003480

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/28 C08G18/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | DE 101 22 444 A (BAYER AG) 14. November 2002 (2002-11-14) | 1-22 |
| A | Absätze '0026! - '0028!, '0033! - '0036!, '0064! - '0066! Ansprüche 1,8 | 23-39 |
| X | EP 0 595 149 A (BAYER AG) 4. Mai 1994 (1994-05-04) | 1-22 |
| A | Seite 2, Zeile 22 - Seite 2, Zeile 44 Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 5 Beispiele 2,4 Anspruch 1 | 23-39 |
| | ----- ----- ----- ----- ----- | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

12. August 2004

20/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003480

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X | DE 26 51 505 A (BAYER AG) 24. Mai 1978 (1978-05-24) in der Anmeldung erwähnt | 1-22 |
| A | Seite 13, Zeile 6 - Seite 15, Zeile 9 Seite 16, Zeile 5 - Seite 16, Zeile 14 Seite 19, Zeile 21 - Seite 19, Zeile 30 Beispiel 1 Ansprüche 1-3 ----- | 23-39 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003480

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| DE 10122444 | A | 14-11-2002 | DE | 10122444 A1 | | 14-11-2002 |
| | | | BR | 0209529 A | | 09-03-2004 |
| | | | CA | 2446280 A1 | | 14-11-2002 |
| | | | WO | 02090413 A1 | | 14-11-2002 |
| | | | EP | 1387859 A1 | | 11-02-2004 |
| | | | US | 2003105219 A1 | | 05-06-2003 |
| EP 0595149 | A | 04-05-1994 | DE | 4236569 A1 | | 05-05-1994 |
| | | | CA | 2109178 A1 | | 30-04-1994 |
| | | | DE | 59309735 D1 | | 23-09-1999 |
| | | | EP | 0595149 A1 | | 04-05-1994 |
| | | | ES | 2137216 T3 | | 16-12-1999 |
| | | | JP | 6220399 A | | 09-08-1994 |
| | | | US | 5747582 A | | 05-05-1998 |
| | | | US | 5716676 A | | 10-02-1998 |
| DE 2651505 | A | 24-05-1978 | DE | 2651505 A1 | | 24-05-1978 |
| | | | AT | 358826 B | | 10-10-1980 |
| | | | AT | 799777 A | | 15-02-1980 |
| | | | AU | 507145 B2 | | 07-02-1980 |
| | | | AU | 3054577 A | | 17-05-1979 |
| | | | BE | 860711 A1 | | 10-05-1978 |
| | | | CA | 1103827 A1 | | 23-06-1981 |
| | | | ES | 464015 A1 | | 16-07-1978 |
| | | | FR | 2370762 A1 | | 09-06-1978 |
| | | | GB | 1564259 A | | 02-04-1980 |
| | | | IT | 1091776 B | | 06-07-1985 |
| | | | JP | 1464323 C | | 28-10-1988 |
| | | | JP | 53060991 A | | 31-05-1978 |
| | | | JP | 63012890 B | | 23-03-1988 |
| | | | US | 4238378 A | | 09-12-1980 |